

DOCKET NO.: 218450 US

10/030144
531 Rec'd PCT/A 28 JAN 2002

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Dino MANFREDI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/06970

INTERNATIONAL FILING DATE: July 20, 2000

FOR: PROCESS FOR INTRODUCING AT LEAST ONE CHEMICAL COMPOUND INTO AN EXTRUDER, INTRODUCTION DEVICE, EXTRUDER EQUIPPED WITH SUCH A DEVICE AND PROCESSES USING SUCH AN EXTRUDER

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

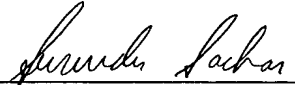
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Belgium	09900511	27 July 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/06970.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Gregory J. Maier
Attorney of Record
Registration No. 25,599
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

10/10/01

10/10/01

10/030144 #2

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE



REC'D 19 SEP 2000

EPO - DG 1

WIPO PCT

208. 2000

51

EPOO/06990

Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

Bruxelles, le 26. -7- 2000

**PRIORITY
DOCUMENT**

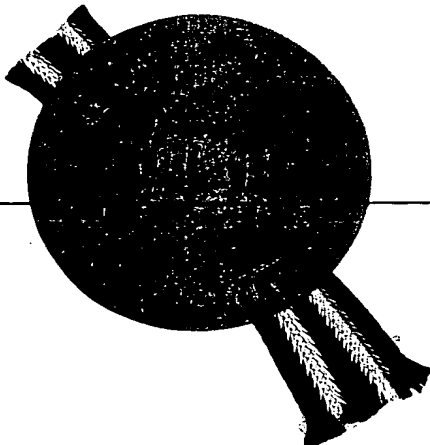
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Conseiller de l'Office
de la Propriété industrielle

Le fonctionnaire délégué,

Bill

Executive
Counselor to the





OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PROCES-VERBAL DE DEPOT
D'UNE DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Nr : 099 cc 571

Aujourd'hui, le 27-7-1988 à 14 heures, 15 minutes,

M MOREAU J.

agissant en tant que ☐ Demandeur.
☐ Employé du demandeur.
☐ Employé d'un établissement effectif du demandeur.
☐ Mandataire agréé.
☒ Employé du mandataire agréé, M EISCHEN Roland
☐ Avocat.

se présente à l'OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE et y dépose une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à PROCÉDE D'INTRODUCTION D'AU MOINS UN COMPOSÉ CHIMIQUE DANS UNE EXTRUDEUSE, DISPOSITIF D'INTRODUCTION, EXTRUDEUSE ÉQUIPÉE D'UN TEL DISPOSITIF ET PROCÉDES UTILISANT UNE TELLE EXTRUDEUSE.

demandé par SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert, 33
B 1050 BRUXELLES
Belgique

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, paragraphe 1er, de la loi du 28 mars 1984 sur les brevets d'invention.

Le déposant,

Le fonctionnaire délégué,

Bruxelles, le 27-7-1988

ir. F. VERSTRAELEN
Actuaire directeur

Procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, dispositif d'introduction, extrudeuse équipée d'un tel dispositif et procédés utilisant une telle extrudeuse

L'invention concerne un procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, une extrudeuse équipée d'au moins un dispositif d'introduction ainsi qu'un procédé d'extrusion, un procédé de
5 modification et un procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen d'une telle extrudeuse.

La technique dite de l'extrusion réactive consiste à utiliser des dispositifs bien connus d'extrusion de matériaux à extruder à l'état fondu (appelés plus simplement extrudeuses).

10 Cette technique de l'extrusion réactive est utilisée non seulement pour l'extrusion de matériaux polymériques, pour la synthèse de matériaux polymériques au départ de matériaux à polymériser mais aussi pour la transformation chimique ultérieure des matériaux polymériques obtenus. Ces différents procédés nécessitent habituellement l'ajout d'au moins un composé
15 chimique.

Une difficulté majeure rencontrée lors de l'application de cette technique apparaît lorsque des composés chimiques à l'état fluidifié doivent être ajoutés. Il est en effet alors très difficile d'assurer leur incorporation dans le matériau à extruder sans que des problèmes dus à la distribution hétérogène des composés
20 chimiques dans le matériau à extruder apparaissent.

Ceci est d'autant plus vrai lorsque les quantités de composés chimiques à introduire sont relativement faibles, par exemple de quelques dizaines à quelques centaines de microlitres par minute.

Une des solutions déjà proposées par le passé a été de diluer les composés
25 chimiques dans des solvants organiques. Des inconvénients majeurs ont cependant été rencontrés lors de l'utilisation de ces solvants. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer la solubilité limitée de certains composés chimiques dans les solvants organiques, la toxicité de certains de ces solvants organiques, le temps nécessaire pour préparer les solutions de composés chimiques dans les
30 solvants, l'élimination du solvant par après mais aussi l'apparition de réactions secondaires non souhaitées dues à la présence de solvant.

Une autre solution a été d'imprégner le matériau à extruder avec le ou les composés chimiques avant de les introduire dans l'extrudeuse. Cette solution demande néanmoins une manipulation supplémentaire qui est coûteuse et laborieuse. De plus, elle ne permet pas toujours d'avoir une flexibilité élevée quant à l'introduction des composés chimiques.

Afin de remédier aux inconvénients présentés par les solutions proposées par le passé, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé permettant d'incorporer de manière continue au moins un composé chimique.

A cet effet, la présente invention concerne tout d'abord un procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse selon lequel on effectue les étapes suivantes :

- introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse,
- introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone et
- extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges.

Lors de cette dernière étape du procédé selon l'invention, le dioxyde de carbone peut être mélangé ou non avec le matériau à extruder au même titre que le composé chimique. De manière préférée, le dioxyde de carbone étant à l'état gazeux dans l'extrudeuse, il n'est pas mélangé avec le matériau à extruder au même titre que le composé chimique.

Par extrudeuse, on entend désigner tout dispositif continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation.

L'extrudeuse peut comprendre notamment les parties suivantes :

- i. au moins une zone d'alimentation (trémie d'alimentation ou injecteur),
- ii. un ou plusieurs éléments de vis permettant la propagation du matériau à extruder,
- iii. éventuellement un ou plusieurs éléments malaxeurs,
- iv. une ou plusieurs zones d'échauffement et/ou de réaction dans lesquelles le matériau à extruder est à l'état fluidifié,
- v. à la sortie, une zone de compression suivie d'une zone d'évacuation, la

zone de compression ayant pour fonction de compresser la matière à extruder afin de la forcer au travers de la zone d'évacuation de l'extrudeuse,

Les parties (i) à (v) ne sont pas nécessairement disposées dans cet ordre.

La zone d'évacuation peut en outre éventuellement être suivie d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film.

Les extrudeuses pouvant convenir sont notamment les extrudeuses du type
5 monovis, les extrudeuses du type co-malaxeur telles que par exemple les
extrudeuses commercialisée par la société BUSS, les extrudeuses du type bi-vis
~~co-rotatives interpénétrées ou non interpénétrées telles que commercialisées par~~
exemple par la société WERNER & PLEIDERER, les extrudeuses du type bi-vis
contrarotatives interpénétrées ou non interpénétrées et les extrudeuses du type
10 multi-vis. Avantagement, il sera fait appel à une extrudeuse basée sur le
travail de deux vis, qu'elles soient co- ou contra-rotatives.

De manière préférée, dans le procédé d'introduction d'au moins un
composé chimique dans une extrudeuse selon l'invention, le ou les mélanges
d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits dans
15 une zone de l'extrudeuse où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

Tout dispositif permettant l'introduction du mélange d'au moins un
composé chimique et du dioxyde de carbone peut être utilisé. Un dispositif
particulièrement préféré est le dispositif selon l'invention.

Le procédé selon l'invention se caractérise également par le fait que le ou
20 les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont
introduits au moyen d'au moins un dispositif d'introduction comportant un
injecteur disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse.

De manière particulièrement préférée, le ou les mélanges d'au moins un
composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'un
25 dispositif d'introduction comprenant un injecteur disposé perpendiculairement à
une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

Selon les conditions de température et de pression, le dioxyde de carbone
peut être à l'état liquide, gazeux ou supercritique. Si la pression est supérieure à
74 bar et la température supérieure à 31,4 °C, comme c'est habituellement le cas
30 dans l'injecteur utilisé pour l'introduction dans l'extrudeuse, le dioxyde de
carbone est à l'état supercritique.

Par composé chimique, on entend désigner, aux fins de la présente
invention, tout composé chimique choisi parmi les composés chimiques capables
de générer une modification chimique d'un matériau polymérique, ceux capables
35 de générer une polymérisation d'un matériau à polymériser en un matériau
polymérique (appelés aussi amorceurs chimiques) mais aussi ceux qui ne

gènèrent pas de modification chimique dans le matériau polymérique mais qui lui apportent certains avantages après qu'ils aient été extrudés en sa présence. Parmi cette dernière catégorie, on peut citer par exemple des additifs classiques des matériaux polymériques (stabilisants, lubrifiants, ...).

5 Le procédé selon l'invention s'applique donc non seulement à l'introduction dans l'extrudeuse d'un composé chimique unique en mélange avec le dioxyde de carbone, mais aussi à l'introduction de plusieurs composés
chimiques en mélange avec le dioxyde de carbone et à l'introduction d'un ou de
10 plusieurs mélanges d'un ou de plusieurs composés chimiques en mélange avec le dioxyde de carbone.

Le ou les composés chimiques introduits au moyen du procédé selon l'invention sont de préférence à l'état fluidifié.

Par composé chimique à l'état fluidifié, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout composé chimique se trouvant dans un état fluide à la
15 température et à la pression d'introduction dans l'extrudeuse. Parmi ceux-ci, on peut citer les composés chimiques qui sont liquides à la température ordinaire mais aussi les composés chimiques qui, bien qu'étant solides à la température ordinaire, sont liquides, éventuellement visqueux, à la température et à la
pression du dispositif d'introduction dans l'extrudeuse.

20 Par "un matériau à extruder", on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout matériau capable d'être extrudé. On peut citer par exemple les matériaux polymériques mais aussi les matériaux à polymériser. Le terme "un matériau" désigne, aux fins de la présente invention, aussi bien un matériau unique qu'un mélange de plusieurs matériaux. Le procédé selon la présente
25 invention s'applique dès lors pour un ou plusieurs matériaux polymériques, un ou plusieurs matériaux à polymériser mais aussi les mélanges d'au moins un matériau polymérique et d'au moins un matériau à polymériser.

Par "matériau à extruder à l'état fluidifié", on entend désigner, aux fins de la présente invention, que le matériau à extruder défini ci-dessus se trouve dans
30 un état fluide, autrement dit liquide, éventuellement visqueux, à la température et à la pression de l'extrudeuse. En règle générale, dans le procédé selon l'invention, les matériaux à polymériser sont à l'état liquide et les matériaux
polymériques sont à l'état liquide visqueux à la température et à la pression de l'extrudeuse.

35 L'invention concerne également un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse.

A cet effet, l'invention concerne un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse comprenant au moins deux pompes, une chambre de mélange et un injecteur.

- Selon un mode de réalisation avantageux, le dispositif d'introduction
- 5 comprend :
- une pompe (1) pour l'alimentation d'au moins un composé chimique dans la chambre de mélange,
 - une pompe (1') pour l'alimentation de dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
 - 10 - une chambre de mélange et
 - un injecteur.

Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire tout composé chimique à l'état fluidifié.

- Ainsi, le dispositif selon l'invention est en général bien adapté pour
- 15 introduire des composés chimiques qui sont liquides à la température ordinaire. En général, le dispositif selon l'invention peut également être utilisé pour introduire des composés chimiques qui sont solides à la température ordinaire. Dans ce dernier cas, une adaptation du dispositif est nécessaire pour qu'il puisse être porté à une température telle que ces composés chimiques se retrouvent dans
- 20 un état fluidifié, autrement dit liquide, éventuellement visqueux.

- Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire des quantités de composé chimique inférieures ou égales à 2 ml/min., de manière préférée inférieures ou égales à 1 ml/min., de manière particulièrement préférée inférieures ou égales à 600 μ l/min.

- 25 Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire des quantités de composé chimique supérieures ou égales à 1 μ l/min., de manière préférée supérieures ou égales à 3 μ l/min., de manière particulièrement préférée supérieures ou égales à 5 μ l/min.

- De manière préférée, le dioxyde de carbone est refroidi préalablement à son arrivée dans la pompe (1'). Pour ce faire, un cryo-thermostat est
- 30 généralement placé entre le réservoir de dioxyde de carbone et la pompe 1'.

- En ce qui concerne les pompes utilisées pour l'alimentation du ou des composés chimiques et du dioxyde de carbone dans la chambre de mélange, toute pompe permettant de faire circuler de faibles quantités de composés peut
- 35 être utilisée.

Toute chambre de mélange assurant un mélange optimal du ou des composés chimiques introduits en faible quantité et du dioxyde de carbone, peut être utilisée dans le dispositif selon l'invention, qu'elle soit équipée ou non d'un système d'agitation.

- 5 La chambre de mélange utilisée de préférence dans le dispositif selon l'invention est équipée d'un système d'agitation.

Habituellement, la quantité du ou des composés chimiques dans le mélange de celui-ci ou de ceux-ci avec le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange, est inférieure ou égale à 50 %, de préférence inférieure ou égale à 10 30 %, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 15 % en volume.

Tout injecteur pouvant travailler sous pression élevée peut être utilisé dans le dispositif selon l'invention.

- 15 Un capteur de pression est habituellement utilisé pour relever la pression au niveau de l'injecteur.

La pression au niveau de l'injecteur est habituellement d'au moins 74 bar, de préférence d'au moins 85 bar, de manière particulièrement préférée d'au moins 90 bar, de manière tout particulièrement préférée d'au moins 100 bar.

- 20 Habituellement, lorsque la température au niveau de l'injecteur est suffisamment élevée, le dioxyde de carbone est alors à l'état supercritique au niveau de l'injecteur.

Le dispositif selon l'invention peut équiper tout type d'extrudeuse telle que définie ci-dessus.

- 25 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également une extrudeuse comprenant une zone d'alimentation, une zone de compression et une zone d'évacuation, équipée d'au moins un dispositif d'introduction selon l'invention.

- 30 Par au moins un dispositif d'introduction, on entend désigner un ou plusieurs dispositifs d'introduction qui permettent d'introduire simultanément ou séparément un ou plusieurs composés chimiques dans le flux de matériau à extruder.

- L'extrudeuse peut également contenir, de préférence après la zone (iv), une zone de dégazage afin d'éliminer les quantités excessives de composés chimiques n'ayant pas réagi, le dioxyde de carbone et éventuellement les sous-produits générés lors de l'extrusion. Le dioxyde de carbone peut également être évacué par la zone d'alimentation de l'extrudeuse.
- 35

L'injecteur de chaque dispositif d'introduction est de préférence disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion.

5 Avantageusement, l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié. De cette manière, le ou les composés chimiques introduits sont pulvérisés sur le matériau à l'état fluidifié ou injectés dans le matériau fluidifié.

Une telle extrudeuse est particulièrement intéressante pour l'extrusion, la modification chimique et la synthèse de matériaux polymériques.

10 Par matériau polymérique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, aussi bien un matériau polymérique unique que les mélanges d'au moins deux matériaux polymériques.

15 Parmi les matériaux polymériques, on peut citer par exemple les polymères vinyliques mais aussi les polyesters aliphatiques thermoplastiques. Parmi les polymères vinyliques, on peut citer les homopolymères et copolymères d'oléfines et les homopolymères et copolymères vinyliques halogénés. Parmi ces derniers, on peut nommer les homopolymères et copolymères du fluorure de vinylidène. Parmi les polyesters aliphatiques thermoplastiques, on peut citer par exemple les polymères de l' ϵ -caprolactone.

20 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé d'extrusion d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - 25 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- 30 - on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges.

35 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé de modification d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,

- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,

- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau polymérique.

Un tel procédé de modification est particulièrement intéressant pour la modification de matériaux polymériques, tels ceux cités ci-dessus, par réaction avec un composé chimique comme par exemple un peroxyde organique.

- 15 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau à polymériser dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - 20 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau à polymériser ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau à polymériser et on extrude le matériau polymérique ainsi formé.

30 Dans le procédé de synthèse d'un matériau polymérique selon l'invention, au moins un des composés chimiques est un amorceur chimique c'est-à-dire un composé capable d'amorcer la polymérisation du matériau à polymériser.

35 Dans le procédé de synthèse d'un matériau polymérique selon l'invention, l'injecteur de chaque dispositif d'introduction pour le ou les amorceurs

chimiques est de préférence disposé perpendiculairement à la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

Un mode de réalisation avantageux du dispositif d'introduction est décrit plus en détail à titre d'illustration à la figure 1.

5 La figure 1 représente un réservoir 6 pour un composé chimique (il pourrait y en avoir plusieurs au sens de la présente invention) qui est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1. Le dioxyde de carbone contenu dans le réservoir 4 est refroidi dans le cryo-thermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une
10 pompe 1'. Le mélange du ou des (si plusieurs réservoirs sont présents) composés chimiques et du dioxyde de carbone réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué vers l'injecteur 7 dont la pression est relevée au moyen d'un capteur de pression 5.

Le dispositif selon l'invention présente de nombreux avantages. Ainsi, il
15 permet d'incorporer de manière continue un ou plusieurs composés chimiques dans un matériau à extruder. Il permet par ailleurs d'introduire de faibles quantités de ce ou ces composés chimiques, et cela avec un débit d'introduction régulier qui peut par ailleurs être maintenu constant et ce, même lorsque les débits en composés chimiques sont particulièrement faibles. Le dispositif selon
20 l'invention permet en outre d'éviter l'usage de solvants organiques dont les désavantages ont été cités ci-dessus. Il permet aussi d'éviter des temps de purge relativement longs et un nettoyage lourd et difficile de l'installation. Le dispositif selon l'invention présente enfin l'avantage d'une haute flexibilité quant à la quantité du ou des composés chimiques à introduire et quant à l'endroit où
25 l'introduction du ou des composés chimiques peut avoir lieu.

L'exemple qui suit sert à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple

Cet exemple décrit la modification d'un polymère de l' ϵ -caprolactone par
30 la réaction de celui-ci avec un composé chimique qui est un peroxyde organique.
Polymère de l' ϵ -caprolactone

Le polymère de l' ϵ -caprolactone est la poly- ϵ -caprolactone CAPA® 680 vendue par SOLVAY INTEROX.

Elle est caractérisée par une masse moléculaire moyenne en nombre de
35 70 000 g/mole. La masse moléculaire est mesurée par chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une

colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

- 5 La poly-ε-caprolactone se caractérise par une température de fusion de 58-60 °C mesurée par analyse thermique différentielle, au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min

- 10 La poly-ε-caprolactone se caractérise également par un MFI de 2,11 dg/min, obtenu en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière cylindrique calibrée (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003), à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg.

Peroxyde organique

Le peroxyde organique est le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) vendu sous la marque LUPERSOL® 101 par PEROXID CHEMIE.

- 15 Extrudeuse

L'extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK® 40. Le diamètre des vis est de 40 mm et leur longueur est de 1360 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm (rotations par minute).

- 20 L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction et une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

- 25 La zone d'alimentation se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 130 °C. Le DHBP est introduit dans cette zone en mélange avec le dioxyde de carbone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessous.

- 30 La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 130 °C.
La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone de compression est à une température de 180 °C.

La zone d'évacuation est à une température de 180 °C.

Dispositif d'introduction

- 35 Le dispositif d'introduction du mélange du peroxyde organique et du dioxyde de carbone est schématiquement représenté à la figure 1.

Le DHBP contenu dans le réservoir 6 est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire de la pompe 1. Le dioxyde de carbone liquide contenu dans le réservoir 4 est refroidi à -10°C dans le cryothermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1'. Le mélange du DHBP et du dioxyde de carbone liquide réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué dans l'injecteur 7 dont la pression est relevée au moyen d'un capteur de pression 5.

Le réservoir de dioxyde de carbone liquide 4 est une bonbonne sous pression de dioxyde de carbone.

Les pompes 1 et 1' sont des pompes du type GILSON 305 ou 306. La tête de la pompe 1' prévue pour le dioxyde de carbone est équipée d'un thermostat kit 5/10/25SG de GILSON qui permet de refroidir la tête à -10°C . Le liquide refroidissant est l'isopropanol refroidi dans un cryo-thermostat type JUBALO F30.

Ce même cryo-thermostat est utilisé pour refroidir le dioxyde de carbone liquide (cryo-thermostat 3)

La chambre de mélange 2 est un mélangeur analytique muni d'une hélice du type GILSON 811C.

L'injecteur 7 est un injecteur permettant de travailler sous haute pression (supérieure à 74 bar).

Un capteur de pression 5 du type GILSON 806 est placé entre la pompe 1' et la chambre de mélange 2 afin de relever la pression dans l'injecteur (entre 90 et 120 bar).

L'injecteur du dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion. Il est précisément disposé perpendiculairement à la zone de fusion de l'extrudeuse. Le dioxyde de carbone se trouve généralement à l'état supercritique au niveau de l'injecteur.

Modification du polymère de l' ϵ -caprolactone par le DHBP

La poly- ϵ -caprolactone CAPA[®]680 est introduite dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse décrite ci-dessus avec un débit de 30 kg/h et se propage au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone de fusion de l'extrudeuse, le DHBP, en mélange avec le dioxyde de carbone, est pulvérisé sur la poly- ϵ -caprolactone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessus. Le DHBP est introduit à raison de 1 g

par kg de poly-ε-caprolactone CAPA® 680 et à raison de 570 µl de DHPB dans 5 ml de dioxyde de carbone par minute.

- 5 La poly-ε-caprolactone obtenue se caractérise par un MFI de 0,42 dg/min, obtenu en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière cylindrique calibrée (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003), à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg.
-

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :
- 5 - introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse,
- introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone et
- extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les
- 10 mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits dans une zone de l'extrudeuse où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.
- 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de
- 15 carbone sont introduits au moyen d'au moins un dispositif d'introduction comportant un injecteur disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ou les composés chimiques sont à l'état fluidifié.
- 20 5 - Dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux pompes, une chambre de mélange et un injecteur.
- 6 - Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend
- 25 - une pompe (1) pour l'alimentation d'au moins un composé chimique dans la chambre de mélange,
- une pompe (1') pour l'alimentation de dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- une chambre de mélange et
- un injecteur.
- 30 7 - Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est refroidi préalablement à son arrivée dans la pompe (1').

8 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la chambre de mélange est équipée d'un système d'agitation.

5 9 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la pression au niveau de l'injecteur est relevée au moyen d'un capteur de pression.

10 - Extrudeuse comprenant une zone d'alimentation, une zone de compression et une zone d'évacuation, équipée d'au moins un dispositif d'introduction selon l'une des revendications 5 à 9.

10 11 - Extrudeuse selon la revendication 10, comprenant une vis d'extrusion et un fourreau, dans laquelle l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentielllement au filet de la vis d'extrusion.

15 12 - Extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, dans laquelle l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

13 - Procédé d'extrusion d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- 20 - on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,
- 20 - dans chaque dispositif d'introduction présent :
- on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
- on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
- 25 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges.

30 14 - Procédé de modification d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,

- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
-
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
 - on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau polymérique.

15 - Procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- 15 - on introduit un matériau à polymériser dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau à polymériser ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau à polymériser et on extrude le matériau polymérique ainsi formé.

09800511

- 16 -

